Ueber

das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Rössner

aus Alsfeld (Hessen).

Giessen

Druck der W. Keller'schen Buchdruckerei (Sell & Heppeler)

1899.

Ueber

das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Rössner

aus Alsfeld (Hessen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Giessen

Druck der W. Keller'schen Buchdruckerei (Sell & Heppeler)

1899.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0135

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Professor Dr. A. v. Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die einzelne Kohlenstoffdoppelbindung, deren grosse Reactionsfähigkeit besonderes Interesse bietet, ist in zahlreichen Fällen eingehend untersucht worden; ihr Verhalten gegen alle möglichen Reagentien ist daher bekannt. Weit weniger ist dies bei einem System von zwei Doppelbindungen der Fall. Soweit nähere Untersuchungen hierüber angestellt worden sind, die sich vorläufig nur auf ungesättigte Ketone und doppelt ungesättigte Carbonsäuren beziehen, hat sich gezeigt, dass das Verhalten dieses Systems von dem einer einzelnen Doppelbindung abweicht.

Von den zuerst untersuchten, hierher gehörigen Körpern sind die α— ungesättigten Ketone, bei denen die Gruppierung: $\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=O$ vorliegt, zu erwähnen. Wie bekannt, ist die einzelne Kohlenstoffdoppelbindung für sich allein gegen Natriumamalgam beständig, während die Kohlenstoffsauerstoffdoppelbindung im Ketoncarbonyl unter diesen Umständen leicht zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und in die Alkoholgruppe: $=C\begin{matrix}-H\\-OH\end{matrix}$ übergeht.

Ein gegenteiliges Verhalten zeigt die oben erwähnte Vereinigung beider Doppelbindungen in den α— ungesättigten Ketonen. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam wird nämlich die Kohlenstoffdoppelbindung unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen angegriffen, während das Carbonyl intact bleibt, d. h., das ungesättigte Keton geht in ein gesättigtes über, während, analog dem Verhalten der einzelnen Doppelbindungen, ein ungesättigter Alkohol zu erwarten wäre. Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Doppelbindungen ist so stark, dass es überhanpt nicht gelungen ist, auf diesem Wege ein ungesättigtes Keton in den ihm entsprechenden Alkohol überzuführen.

Die Zimmtsäure: $C_6H_5.\ CH:\ CH.\ COOH$, sowie einige α— ungesättigte Carbonsäuren addieren unter dem Einfluss von Natriumamalgam ebenfalls, wie die α— ungesättigten Ketone, an der Kohlenstoffdoppelbindung zwei Atome Wasserstoff, indem sie in gesättigte Säuren übergehen.

Ein gleichfalls anormales Verhalten zeigt das System zweier benachbarter Kohlenstoffdoppelbindungen, wie bei der Reduction einiger doppelt ungesättigter Carbonsäuren: R. CH: CH. CH: CH. COOH mit Natriumamalgam beobachtet wurde. Als Resultat dieser Untersuchungen, von welchen diejenigen von Fittig[1]) sich auf die Cinnamenylacrylsäure und die von Baeyer und Rupe auf die Muconsäure[2]), — C_6H_5. CH: CH. CH: CH. COOH und COOH. CH: CH. CH: CH. COOH — erstreckten, ergab sich folgendes Gesetz, dessen Richtigkeit in der Folge auch für andere doppelt ungesättigte Carbonsäuren bestätigt wurde: »Ein System zweier benachbarter Kohlenstoffdoppelbindungen, das mit einem oder zwei endständigen Carboxylen verbunden ist, wird von Natriumamalgam unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in der Weise angegriffen, dass beide Doppelbindungen verschwinden, indem zwischen ihnen eine neue entsteht, der Complex: R CH: CH. CH: CH. COOH geht in die Gruppierung: R CH_2. CH: CH. CH_2. COOH über».

Es war interessant, auch die Einwirkung von anderen Reagentien auf ein solches System von Doppelbindungen zu untersuchen, und, nachdem im hiesigen Laboratorium Herr Dr. Mayr die Addition von zwei Atomen Brom an Dibenzalpropionsäure C_6H_5. CH: C (COOH). CH: CH C_6H_5 dahingehend aufgeklärt hatte, dass sie in derselben Weise erfolgt, wie diejenige von Wasserstoff auf die oben erwähnten Säuren, so ward mir die Aufgabe, diese Verhältnisse bei der Phenylcinnamenylacrylsäure: C_6H_5. C (COOH): CH. CH: CH. C_6H_5, die der Dibenzalpropionsäure isomer ist und sich von ihr nur durch die Stellung des Carboxyls unterscheidet, genauer zu studieren.

Hieran reihte sich eine Untersuchung über die Addition von Brom an Diphenylbutadiën: C_6H_5. CH: CH. CH: CH. C_6H_5, den beiden Säuren entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Das Ausgangsmaterial wurde in beiden Fällen, ausgehend von dem von Rebuffat[3]) angegebenen, von Dr. Schleussner im hiesigen Laboratorium verbesserten[4]) Verfahren, durch Condensation von phenylessigsaurem Natrium mit Zimmtaldehyd, unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid, dargestellt:

$$C_6H_5.\,\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}\,H_2 + O\,|\,HC.\,CH{:}\,CH.\,C_6H_5 = C_6H_5.\,\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{:}\,CH.\,CH{:}\,CH.\,C_6H_5 \text{ und}$$

$$C_6H_5.\,C\,(COOH){:}\,CH.\,CH{:}\,CH.\,C_6H_5 = C_6H_5.\,CH{:}\,CH.\,CH{:}\,CH.\,C_6H_5 + CO_2$$

[1]) Fittig, Ann. 283, 308.
[2]) Baeyer und Rupe, Ber. 23, R. 232.
[3]) Gaz 15. 105, 20. 154.
[4]) Noch nicht veröffentlicht.

Von letzterem, dem Diphenylbutadiën hatte schon Rebuffat ein Bromadditionsproduct erhalten, dem er die Formel: $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH : CH . C_6H_5$ zuschrieb. Es war nun nachzuweisen, in welcher Weise Phenylcinnamenylacrylsäure und daran anschliessend Diphenylbutadiën zwei Atome Brom addiert, und das Verhalten der beiden Dibromide zu untersuchen.

Die Einwirkung von Brom auf Phenylcinnamenylacrylsäure.

Das Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid, dem nach der unten beschriebenen Untersuchung die Constitutionsformel:

$$C_6H_5\,\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}\,Br . CH : CH . CHBr . C_6H_5$$

zukommt, entsteht durch direkte Einwirkung von zwei Atomen Brom auf die in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenylcinnamenylacrylsäure.

Der Versuch, durch Einwirkung von Schwefelsäure und Eisessig aus der Säure das bromhaltige Lacton zu erhalten:

$$C_6H_5\,C\,Br . CH_2 . CH - CH\,Br . C_6H_5 \quad (\text{C und CH verbunden durch } O - O)$$

verlief unter verschiedenen Reactionsbedingungen immer ohne Resultat, da stets, wie auch bei der Anwendung von 35%igem Bromwasserstoff-Eisessig das Dibromid zurückerhalten wurde.

Unter dem Einfluss von verdünnter Soda-, Natriumacetat- oder, am besten, methylalkoholischer Kalilösung tauscht das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure die beiden Bromatome gegen ein Sauerstoffatom aus, unter Bildung von Diphenyldihydrofuran und gleichzeitigem Kohlensäureverlust. Es entsteht wohl intermediär ein ungesättigtes Glycol, das sofort Wasser abspaltet, so dass Ringschliessung eintritt:

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} . Br . CH : CH . CHBr . C_6H_5 + 2\,KOH = C_6H_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} . CH : CH . \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} . C_6H_5$$

und

$$C_6H_5 . \overset{OH}{CH} \quad \overset{OH}{CH} . C_6H_5 \;(CH = CH) \longrightarrow C_6H_5 . CH - O - CH . C_6H_5 \;(CH = CH)$$

Da das Diphenyldihydrofuran bisher nicht bekannt war, auch durch Reduction von Diphenylfuran nicht erhalten werden kann, und da es andrerseits nicht gelang, aus dem Dihydrokörper durch Oxydation,

bezw. Addition von zwei Atomen Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff oder durch Destillation über Zinkstaub das Diphenylfuran zu erhalten, so wurde das Diphenyldihydrofuran durch durchgreifende Bromierung in das von W. H. Perkin jr. durch Einwirkung von Brom auf Diphenylfuran gewonnene Tetrabromdiphenylfuran[1]): $C_{16} H_8 Br_4 O$ umgewandelt, mit dem es durch direkten Vergleich und Analyse identisch befunden wurde.

Perkin nennt diesen Körper Tetrabromdiphenylfuran, giebt ihm aber die Formel $C_{16} H_{10} Br_4 O$, wonach er als Dibromdiphenylfurandibromid:

$$\begin{array}{l} CH.\ C\ Br. - C_6\ H_4\ Br \\ \|\quad\ >O \\ CH.\ C\ Br - C_6\ H_4\ Br \end{array}$$

anzusehen wäre. Nun ergeben sowohl meine Analysen als auch die eine von Perkin einen geringeren Wasserstoffgehalt, als sich für diese Formel berechnet, der aber, wie auch die anderen Zahlen der Analysen, sehr gut für eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{16} H_8 Br_4 O$ stimmt, wie sich aus der folgenden Aufstellung ergibt:

	Berechnet für		Gefunden von	
$C_{16} H_{10} Br_4 O$:	$C_{16} H_8 Br_4 O$:	mir %:		Perkin %
C = 35.69%	35.82%	35.78,	35.61	
H = 1.85	1.49	1.44,	1.59	1.82, 1,86
Br = 59.48	59.70		59.63	

Mir scheint, als ob die Formel von Perkin nur einem Versehen bei der Aufstellung der Bruttoformel zuzuschreiben wäre.

Auch müsste dieser Körper, wenn er Dibromdiphenylfurandibromid wäre, nach allen bisherigen Erfahrungen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte die beiden Bromatome glatt abwerfen; es erfolgt aber bei dieser Reaction, wie unten erklärt, in der Kälte Substitution von einem, in der Wärme von beiden Bromatomen durch Wasserstoff, woraus ersichtlich ist, dass dem Tetrabromdiphenylfuran die Formel

$$\begin{array}{l} C_{16} H_8 Br_4 O = CBr = C - C_6 H_4 Br \\ \qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\ >O \\ \qquad\qquad\quad\ \ CBr = C - C_6 H_4 Br \end{array}$$

zukommt.

Das Einwirkungsproduct von Alkalien auf das Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid ist also ein Furanderivat, d. h. die beiden Brom-

[1]) J. Ch. Soc. 57, 954.

atome sind in der 1,4-Stellung und nicht in der benachbarten addiert worden. Die Reaction verläuft also analog der Wasserstoffaddition: Die beiden Doppelbindungen verschwinden, während zwischen ihnen eine neue entsteht.

Da über die Constitution des Tetrabromdiphenylfurans in der Litteratur keine näheren Angaben vorlagen, war es von einigem Interesse, nachzuweisen, dass zwei Atome Brom in den beiden Phenylgruppen vorhanden sind, nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CBr - C - C_6H_4Br \\ | \quad\quad >O \\ CBr - C - C_6H_4Br \end{array} = C_{16}H_8Br_4O$$

Es wurde durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte in ein Tribromderivat $C_{16}H_9Br_3O$ und in der Wärme in Dibromdiphenylfuran $C_{16}H_{10}Br_2O$ übergeführt; Reactionen, die Perkin nicht bemerkt zu haben scheint.[1])

Das Dibromdiphenylfuran

$$\begin{array}{l} CH = C - C_6H_4Br \\ | \quad\quad >O \\ CH = C - C_6H_4Br \end{array}$$

wie auch das Tetrabromdiphenylfuran ergeben bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig p-Brombenzoesäure. Hiermit ist nachgewiesen, dass sich im Dibromdiphenylfuran und auch im Tetrabromdiphenylfuran zwei Bromatome auf die beiden Phenylgruppen verteilen.

Das Diphenyldihydrofuran verhält sich gegen Permanganat und Brom ungesättigt und bildet mit letzterem ein Additionsproduct von der Formel: $C_{16}H_{14}Br_2O$.

Als Nebenproduct bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure entsteht eine Säure, die als Phenylbromcinnamenylacrylsäure erkannt wurde: $C_{17}H_{13}BrO_2$. Der Entstehung aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure entsprechend:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\ C\,Br.\ CH{:}\ CH.\ CH\,Br.\ C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.\ C{:}\ CH.\ CH{:}\ CBr.\ C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOH \end{array} + HBr$$

muss diese Säure das Bromatom in der 4.-Stellung enthalten, so dass die Reaction eine Bromwasserstoffabspaltung über die Doppelbindung hinweg zeigt: es liegt also hier der entgegengesetzte Vorgang vor, wie die Addition an das System der beiden Doppelbindungen. Ein Beweis für die 4-Stellung des Broms ist ausserdem der bei der Oxydation der

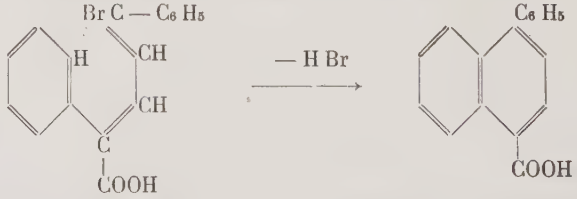
[1]) Soc. 57. 955.

Säure in Sodalösung mit Permanganat auftretende Geruch nach Benzoylbromid, während die Phenylcinnamenylacrylsäure bei dieser Reaction Benzaldehyd liefert. Der Ester des Phenylcinnamenylacrylsäuredibromids zeigt gegen alkoholisches Kali ein ähnliches Verhalten wie die Säure, nur findet hier ausschliesslich einmalige Bromwasserstoffabspaltung statt, unter Bildung des Methylesters der Phenylbromcinnamenylacrylsäure, der auch aus der Säure nach dem gewöhnlichen Esterificierungsverfahren durch Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure erhalten wird.

Unter der Einwirkung von methylalkoholischem Kali oder vorteilhafter von Natriummethylat bei höherer Temperatur im Einschlussrohr spaltet die Phenylbromcinnamenylacrylsäure ein zweites Molecül Bromwasserstoff ab unter Bildung von Diphenylbutenincarbonsäure:

$$C_6H_5.\,C(COOH):CH.\,CH:CBr\,C_6H_5 \xrightarrow{-HBr} C_6H_5.\,C(COOH):CH.\,C:C.\,C_6H_5$$

Hier lag die Annahme nahe, dass das Brom mit einem Wasserstoff der nicht benachbarten Phenylgruppe unter Ringschluss und Entstehung von 1-Phenyl, 4-naphtoësäure, nach dem Schema:



reagierte.

Der Umstand jedoch, dass die entstandene Säure sich gegen Permanganat ungesättigt verhält, lässt die Annahme nicht zu, vielmehr ergibt die Oxydation dieser Säure mit Permanganat in Sodalösung keine Benzoylbenzoësäure, die aus der Phenylnaphtoësäure hätte entstehen müssen, sondern nur Benzoësäure. Die Bromwasserstoffabspaltung ist also innerhalb der Kette erfolgt. Für diese Thatsache spricht weiterhin noch die Reduction der Diphenylbutenincarbonsäure mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung, die zur Diphenyl — 2,5 — pent — en 3 — säure — 1[1]) führte, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5.\,C(COOH):CH.\,C:C.\,C_6H_5 \xrightarrow{+4H} C_6H_5.\,CH(COOH).\,CH:CH.\,CH_2\,C_6H_5$$

[1]) Diese Säure wurde auch von Herrn Dr. Meisenheimer im hiesigen Laboratorium durch Reduction der Phenylcinnamenylacrylsäure mit Natriumamalgam erhalten.

Das hier vorliegende System von einer doppelten und einer dreifachen Bindung wird in der Weise angegriffen, dass sich wohl erst an die dreifache Bindung zwei Atome Wasserstoff anlagern, wodurch das oben mehrfach erwähnte System von zwei Doppelbindungen entsteht, das dann in der oben erörterten Weise weiter reduciert wird.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte spaltet das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure die beiden Bromatome unter Herstellung der zwei Doppelbindungen ab. Diese Reaction bildet die Umkehrung der Entstehungsweise des Dibromids und kann zur Wiedergewinnung der Phenylcinnamenylacrylsäure aus den Mutterlaugen ihres Dibromids benützt werden.

Als δ-halogenisierte Säure legt das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure die Bildung eines Lactons nahe. Durch Erhitzen der Säure mit Diaethylanilin erhält man auch einen Körper, der sich durch die Soda Unlöslichkeit als ein Lacton erwies, das durch heisse Natriumcarbonatlösung zu einer Säure verseift werden konnte, aber mit dem von Spiegel aus der Pulvinsäure dargestellten Cornicularlacton,[1]) einem γ-Lacton von der Formel $C_6H_5C=CH.C=CH.C_6H_5$ (CO——O) sich identisch zeigte, während, entsprechend der 1,4-Stellung der Bromatome, das δ-Lacton: $C_6H_5C=CH.CH=C.C_6H_5$ (CO————O) zu erwarten war.

Es muss also entweder bei der Bildung des Diphenyldihydrofurans oder bei der Lactonisierung eine Verschiebung stattgefunden haben. Im ersten Falle ist sie wohl ausgeschlossen, da diese Reaction in der Kälte und unter dem Einfluss sehr schwacher Reagentien, wie verdünnter Soda-, Natriumacetat- oder alkoholischer Kalilösung, verläuft. Eher wird sie bei der Entstehung des Lactons ersichtlich, die bei sehr hoher Temperatur und unter Anwendung energischer Reagentien vorsichgeht.

Es wäre möglich, dass das entstandene Diaethylanilinbromhydrat Bromwasserstoff abgäbe, welcher in der unten beschriebenen Weise durch vorübergehende Anlagerung und nachherige Abspaltung bei der Reaction eine Rolle spielte. Es wurden daher verschiedene Versuche über die Einwirkung von Diaethylanilinbromhydrat auf ungesättigte Säuren wie Phenylisocrotonsäure, Phenylcinnamenylacrylsäure u. a. vorgenommen, von denen die letztere einen Einfluss dieses

[1]) Ann. 219, 23.

Reagenses zeigte. Kocht man die Phenylcinnamenylacrylsäure mit Diaethylanilin allein, so spaltet sie nur minimale Mengen Kohlensäure ab, die in einem mit dem Kühler in Verbindung stehenden Absperr-U-Rohr durch Barytwasser nachweisbar sind. Mit dem Moment aber, in dem man der Reactionslösung — etwa eine Messerspitze voll — Diaethylanilinbromhydrat zusetzt, beginnt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung; in der Absperrröhre setzen sich reichliche Mengen von Baryumcarbonat ab, und die Phenylcinnamenylacrylsäure spaltet innerhalb kurzer Zeit fast glatt [1]) ihre Kohlensäure unter Bildung von Diphenylbutadiën ab.

Aus dieser Reaction ist ersichtlich, dass der im Diaethylanilinbromhydrat nur locker gebundene Bromwasserstoff einen grossen Einfluss ausübt, und dürfte sich die Bildung des Cornicularlactons aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure durch die vorübergehende Anlagerung desselben an die Doppelbindung erklären: $C_6H_5.CBr.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$, worauf das in der γ-Stellung zum Carboxyl stehende Bromatom mit diesem reagiert:

unter gleichzeitiger Abspaltung von weiteren zwei Molecülen Bromwasserstoff in der Kette, die ja auch bei der Entstehung der Diphenylbutenincarbonsäure zu beobachten war.

Ein weiteres — unerwartetes — Product bei dieser Reaction ist die in erheblicher Menge auftretende Phenylcinnamenylacrylsäure, welche entsteht, indem die beiden Bromatome glatt abgeworfen werden, wie dies auch bei der Reduction des Säuredibromids mit Zinkstaub ersichtlich war. Die Reaction scheint überhaupt sehr compliciert zu verlaufen; die Phenylcinnamenylacrylsäure ist durch geringe Mengen einer bromhaltigen Säure, vielleicht Phenylbromcinnamenylacrylsäure, verunreinigt, die sehr hartnäckig anhaftet, und sind daher die Ausbeuten an Cornicularlacton durchaus keine glänzenden.

Durch Verseifung nach der von Spiegel angegebenen Methode [2]) wird aus dem Lacton die Cornicularsäure erhalten, die also auf diesem Wege zum ersten Male synthetisch dargestellt wurde und sich mit derjenigen von Spiegel durch Vergleich und Analyse identisch erwies. Sie löst sich in Ammoniak und Soda farblos, in Natronlauge dagegen

[1]) Aus 1 g Säure erhielt ich ca. $^3/_4$ g rohen Kohlenwasserstoff.

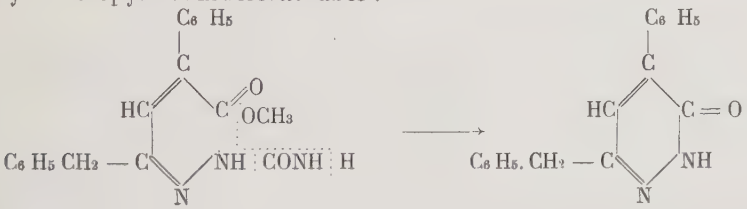
[2]) Ann. 219. 23.

mit intensiv gelber [1]) Farbe, die auf Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet. In der ätzalkalischen Lösung, die auch mit Diazobenzolsulfosäure unter Rotfärbung kuppelt, dürfte daher ein Dinatriumsalz von der Formel: $C_6H_5.C:CH.CO.CHNa.C_6H_5$ bezw. unter Annahme der Enolformel: $C_6H_5C:CH.CONa:CH.C_6H_5$ (COONa) vorliegen.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird die Cornicularsäure zu Hydrocornicularsäure [2]): $C_{17}H_{16}O_3$ reducirt.

Der Methylester der Cornicularsäure kann nicht aus der Säure durch Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure dargestellt werden, da die Reaction unter Bildung des Lactons verläuft, das bei genügend langer Einwirkung fast glatt aus Säure und Ester entsteht. Man erhält den Ester aus dem Silbersalz. Er wurde zum Nachweis der Carbonyl- und der Methylengruppe mit Semicarbazid resp. mit Benzaldehyd condensiert.

Das Semicarbazon geht unter Abspaltung von Methylalkohol und den Elementen der Cyansäure und Ringschliessung sofort in ein Dihydroketopyridazinderivat über:



Benzylphenylketodihydropyridazin.

Die Condensation mit Benzaldehyd erfolgte nach Knoevenagels Methode [3]) unter dem Einfluss von einem Tropfen Piperidin. Knoevenagel wandte diese Reaction nur bei Acetessigester und Malonester an; der Umstand, dass dieselbe auch bei dem Cornicularester stattfindet, ist ein Zeichen für den acidificierenden Einfluss einer Phenylgruppe auf die benachbarte Methylengruppe.

Ein Versuch, die Cornicularsäure, bezw. ihren Ester unter Einwirkung von Jodmethyl und Natrium zu methylieren, gelang nicht, das Lacton wurde zurückgebildet, wie Vergleich und Analyse ergab; doch ist wohl kein Zweifel, dass unter geeigneten Bedingungen die Methylierung der Cornicularsäure ganz analog derjenigen der Malonsäure erfolgt.

[1]) Spiegel schreibt über diese Reaction nichts.

[2]) Ann. 219. 25.

[3]) E. Knoevenagel, Ber. 31. 738.

Die Einwirkung von Brom auf Diphenylbutadiën.

Das Diphenylbutadiën $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ entsteht, wie oben angegeben, aus der Phenylcinnamenylacrylsäure durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Diaethylanilin und Diaethylanilinbromhydrat. Aus ihm erhielt schon Rebuffat ein Bromadditionsproduct[1]) durch Einwirkung von zwei Atomen Brom in ätherischer Lösung, dem er die Formel: $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:CH.C_6H_5$ zuschrieb. Dieses Dibromid zeichnet sich einerseits durch seine äusserst geringe Löslichkeit in allen verwendbaren Lösungsmitteln unvorteilhaft aus, andrerseits zersetzt es sich beim Erwärmen zwecks Lösung, so dass es sehr schwer ist, glatte Reactionen mit demselben auszuführen.

Es reagiert wohl analog dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure, wenn auch viel schwieriger, mit methylalkoholischem Kali doch erhielt ich hierbei nur syrupöse Reactionsproducte, die einen alkaliunlöslichen Teil, der dem Diphenyldihydrofuran entspräche, und einen alkalilöslichen Teil ergaben. Da angenommen wurde, dass in dem alkaliunlöslichen Öl vielleicht sehr unreines Diphenyldihydrofuran enthalten sei, wurde versucht, durch durchgreifende Bromierung das leichter krystallisierende Tetrabromdiphenylfuran zu erhalten. Das Resultat entsprach jedoch dieser Annahme nicht.

Der alkalilösliche Teil zeigt insofern ein interessantes Verhalten, als er erstens alkalilöslich, obwohl keine Säure, ist, und zweitens in der alkalischen Lösung mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt, also eine phenolartige Hydroxylgruppe enthält. Es liegt vielleicht in dem Natriumsalz die doppeltungesättigte Hydroxylform vor, die aus dem Dibromid durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung entstanden ist und im freien Zustande in das ungesättigte Keton durch Umlagerung übergeht:

$$C_6H_5.CHBr.CH:CH.CHBr.C_6H_5.(?) \rightarrow C_6H_5.CH:CH.CH:C(ONa).C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO.C_6H_5$$

Dasselbe entsteht leider in so geringer Menge, dass nur gerade mit dem vorhandenen Rohproduct eine Schmelzpunctbestimmung ausgeführt werden konnte. Es war natürlich keine Aussicht vorhanden, dass es bei dem immerhin nicht ökonomisch darzustellenden Ausgangsmaterial auch nur in einigermassen verwertbaren Quantitäten zu erhalten sei.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Diphenylbutadiëndibromid, die analog der Furanbildung ein Pyrrolderivat hätte

[1]) Gaz. 20. 154.

ergeben sollen, führte ebenfalls zu einem, allerdings stickstoffhaltigen Öl, das nicht erstarrte.

Unter der Einwirkung von Anilin tauscht das Dibromid des Diphenylbutadiëns zwei Atome Brom gegen die Anilinreste ($— NH C_6 H_5$)$_2$ aus, es entsteht Dianilidodiphenylbuten ($C_6 H_5 C_2 H_2$)$_2$ ($NH C_6 H_5$)$_2$.

Da nun diese Reaction durchaus keinen Einblick in die Constitution des Dibromids gestattete, wurde versucht, analog der Ringschliessung der Diamine, auch hier eine solche herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurde das durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Diphenyldianilidobutens erhaltene Dichlorhydrat mit der äquimolecularen Menge der Base zusammengeschmolzen. Auch hier konnte aus den entstandenen, verschmierten Reactionsproducten kein fester Körper isoliert werden. Ausserdem lassen die höchst geringen Ausbeuten bei der Darstellung des Diphenyldianilidobutens, die eine Folge der einzig möglichen, aber äusserst unvorteilhaften Reinigungsmethode desselben über das Pikrat sind, keine weitergehenden Untersuchungen über diesen Körper zu.

Die Digestion des Diphenylbutadiëndibromids mit Silberacetat in der Kälte, die schon Herr Dr. Schleussner versucht hatte, setzte ich fort und ressierte wenigstens insofern, als ich neben dem hauptsächlichen Reactionsproduct, einem wenig gelb gefärbten Öl, in geringer Menge einen krystallisierbaren Körper erhielt. Die Zahlen aus den Analysen, die leider keine mit einer Formel völlig übereinstimmenden Resultate ergaben, lassen einen Austausch der beiden Bromatome gegen zwei Hydroxylgruppen unter Bildung eines ungesättigten Glycols wahrscheinlich sein:

$$C_6 H_5 . CHBr . CH : CH . CHBr . C_6 H_5 (?) \rightarrow C_6 H_5 \underset{\underset{OH}{|}}{CH} . CH : CH . \underset{\underset{OH}{|}}{CH} . C_6 H_5$$

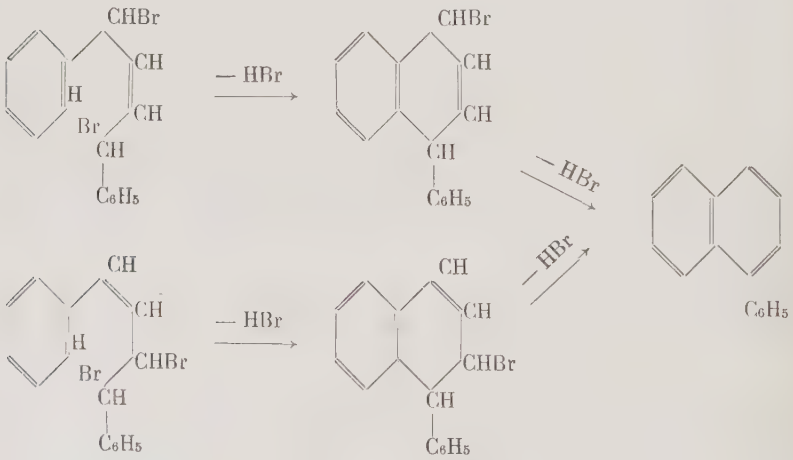
Da sich der Körper gegen Permanganat gesättigt verhält, scheint sofort eine Umlagerung eingetreten zu sein, die zu einem Ketonalkohol führen würde:

$$C_6 H_5 . CH OH . CH : CH . CHOH C_6 H_5 \rightarrow C_6 H_5 . CHOH . CH_2 CH_2 . CO . C_6 H_5 (?)$$

Um die Carbonyl- bezw. die Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde versucht, das Phenylhydrazon und Semicarbazon, bezw. ein Acetylderivat darzustellen, doch konnte kein krystallinisches Einwirkungsproduct erhalten werden, und mussten bei der äusserst geringen Ausbeute dieses Körpers als auch der verhältnismässig schwierigen Darstellung des Diphenylbutadiëns die Versuche abgebrochen werden.

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das Dibromid des Diphenylbutadiëns erhielt ich neben den beiden oben erwähnten Reactionsproducten in geringer Menge Diphenylbutadiën, wie sich durch Vergleich und Analyse zeigte. Diese Reaction, der glatte Abfall der beiden Bromatome, entspricht der Bildung der Phenylcinnamenylacrylsäure[1]) bei der Cornicularlactondarstellung aus ihrem Dibromid. Das sich zuerst ausscheidende Diphenylbutadiën konnte infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol von der Mutterlauge getrennt werden, aus welcher dann nach dem Verjagen des Alkohols und längerem Stehen sich geringe Mengen des oben beschriebenen Körpers ausschieden.

Da angenommen wurde, dass das bei beiden Reactionen als Hauptproduct entstandene Öl vielleicht α-Phenylnaphtalin sei, das durch Bromwasserstoffabspaltung unter Ringschliessung mit dem einen Benzolkern entstanden sei, wobei das eine Bromatom in der 3- oder 1-Stellung stehen konnte, entsprechend dem Schema:



so wurde versucht, durch Oxydation des Öles mit Permanganat nach der von Möhlau angewandten Methode[2]) o-Benzoylbenzoësäure zu erhalten. Die bei der Ausführung dieser Oxydation gewonnene Säure zeigte jedoch nicht die für die Benzoylbenzoësäure charakteristische Condensation zu Anthrachinon beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure.

[1]) Siehe Seite 14.

[2]) Möhlau und Berger, Ber. 26, 1199.

Die Untersuchungen, die hiermit eingestellt wurden, gestatteten leider keinen Einblick in die Constitution des Dibromids des Diphenylbutadiëns. Dem Verhalten der beiden ihm entsprechenden Säuren, der Phenylcinnamenylacrylsäure und der Dibenzalpropionsäure, analog ist es jedoch mehr als wahrscheinlich, dass auch bei dem Diphenylbutadiën die Addition der beiden Bromatome in der 1,4-Stellung erfolgt.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Brom auf die Phenylcinnamenylacrylsäure.

Darstellung des Ausgangsmaterials. Phenylcinnamenylacrylsäure.

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}:CH\ CH:CH.C_6H_5.$$

Diese Säure wird nach dem von Rebuffat angegebenen [1], von Dr. Schleussner [2]) verbesserten Verfahren folgendermassen dargestellt:

100 g phenylessigsaures Natrium, bei 110° sorgfältigst getrocknet, werden mit 83.55 g säurefreiem Zimmtaldehyd und 120—200 g Essigsäureanhydrid in einem Kolben von 1½ L Inhalt 3—4 Stunden auf 155° erhitzt. Zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids versetzt man dann vorsichtig mit kleinen Portionen Wasser. Hierauf wird die mehrere Male mit heissem Wasser decantierte Schmelze mit Soda auf dem Wasserbade neutralisiert und vom ungelösten, bei der Reaction entstandenen Kohlenwasserstoff abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Erkalten, ungeachtet einer etwaigen Ausscheidung des Natronsalzes der Phenylcinnamenylacrylsäure, etwa fünf bis zehn Male ausgeäthert, um noch in der Sodalösung enthaltenen Kohlenwasserstoff zu entfernen. Während des Ausätherns geht das Natriumsalz merkwürdiger Weise wieder in Lösung, welche man concentriert, bis die Ausscheidung des Salzes wieder beginnt, wovon man sich durch Entnahme einer Probe überzeugt. Das Natriumsalz, das in prachtvollen, grossen, glänzenden Blättern krystallisiert, wird abgesaugt und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Säure scheidet sich krystallinisch ab und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute entspricht annähernd dem Gewichte des angewandten Aldehyds, daneben entstehen 10—15 g Diphenylbutadïen.

[1]) Rebuffat, Gaz. 15 105.

[2]) noch nicht veröffentlicht.

Die Phenylcinnamenylacrylsäure krystallisiert in schönen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 187° und ist in Benzol, Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, verdünntem Alkohol schwerer löslich. Das Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich und wird zur Reinigung der Säure benützt.

Der Methylester krystallisiert aus Ligroïn in grossen dicken, gelblichen Prismen vom Schmp. 86°.

Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure.

(Diphenyl-2,5 — dibrom 2,5 — penten-3 — säure.)

$C_6H_5 . CHBr . CH : CH . C(C_6H_5)Br . COOH$.

7½ g Phenylcinnamenylacrylsäure werden in 110 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit zwei Atomen Brom = 1.5 ccm versetzt, die bei trockenem Schwefelkohlenstoff ohne erhebliche Bromwasserstoffentwickelung nach einiger Zeit aufgenommen werden; gegen das Ende erfolgt die Entfärbung etwas langsamer. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein gelbes Öl, das beim Erkalten bald erstarrt und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisiert wird. Man löst am besten das Rohproduct in wenig Benzol und giebt zu der heissen Lösung so lange Ligroïn (Sdep. 70°), bis Trübung eintritt, die man mit einem Tropfen Benzol wieder entfernt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Dibromid in feinen, an der Gefässwand haftenden Krystallwarzen ab, die abgesaugt und mit Ligroïn gewaschen werden. Ausbeute 9 g [1]). Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol wird es in feinen, verfilzten, weissen Nädelchen vom Schmp. 174—175° erhalten. Vor und während des Schmelzens tritt Braunfärbung unter Gasentwickelung ein. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Dibromid etwas unter Gelbfärbung, wodurch der Schmelzpunkt bedeutend heruntergedrückt wird.

0,2516 g gaben 0,4588 g CO_2 und 0,0821 g H_2O

0,1970 g gaben 0,1815 g Ag Br

Berechnet für $C_{17}H_{14}Br_2O_2$:	Gefunden:
C = 49.76 %	49.73 %
H = 3.41 %	3.61 %
Br = 39 03 %	39 23 %

[1]) Aus den Mutterlaugen kann durch Concentration der Lösung noch eine erhebliche Menge Substanz erhalten werden. Vorteilhafter gewinnt man durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte das Ausgangsmaterial zurück.

Das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aethylalkohol leicht, in Methylalkohol und Ligroïn Sdep. 110° etwas schwerer, in Ligroïn 60—70° Sdep. fast unlöslich.

Giesst man die alkoholische Lösung der Säure in Wasser, so wird die entstandene Fällung durch Natriumacetat oder Sodalösung im ersten Moment mit intensiv gelber Farbe klar gelöst; nach wenigen Augenblicken entsteht eine weisse Fällung des unten beschriebenen Diphenyldihydrofurans.

Reine concentrierte Schwefelsäure löst das Dibromid mit intensiv gelber Farbe, die bei Zugabe von eine Spur Stickoxyde enthaltender Schwefelsäure in Tiefrot übergeht.

Reduciert man das Dibromid, in der zwanzigfachen Menge Eisessig kalt gelöst, mit stark überschüssigem Zinkstaub, so werden die beiden Bromatome unter Rückbildung von Phenylcinnamenylacrylsäure glatt abgeworfen.

Methylester der Diphenyl — 2,5 — dibrom — 2,5 — penten — 3 — säure: $C_{18}H_{16}Br_2O_2$

2 g Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure werden mit der vierfachen Menge 3 %iger methylalkoholischer Salzsäure vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten fällt der Ester in weissen, schief abgestumpften Prismen vom Schmelzpunkt 117° aus, die aus Methylalkohl, worin sie nicht leicht löslich sind, umkrystallisiert, bei 117—118° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1866 g gaben 0,3474 CO_2 und 0,0597 H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{16}Br_2O_2$:	Gefunden:
C = 50.94 %	50.78 %
H = 3.54 %	3.56 %

Einwirkung von Eisessig und concentrierter Schwefelsäure auf das Dibromid [1]).

Um aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure event. das bromhaltige Lacton:

$C_6H_5 . C Br . CH_2 . CH . CH Br . C_6H_5$ zu erhalten, wurden folgende Ver-

(Brücke: CO — O zwischen C Br und CH)

suche angestellt:

---

[1]) Siehe theoret. Teil Seite 9.

Je $^1/_2$ g Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure wurde in 5 ccm Eisessig gelösst und

a) mit $^1/_2$ ccm concentrierter Schwefelsäure,
b) mit 5 ccm 30%igem Bromwasserstoffeisessig,
c) mit $^1/_2$ g Diaethylanilinbromhydrat

jedes Mal 3 Stunden gekocht, der Versuch c) wurde im Einschlussrohr bei 150° wiederholt. Beim Eingiessen der Reactionsproducte in Wasser schied sich ein schmutziggrüner, flockiger Niederschlag ab, der sich jedes Mal teils durch Schmelzpunkt, teils durch das characteristische Verhalten gegen Sodalösung als unverändertes Dibromid erwies; dabei war mehr oder weniger Verschmierung erfolgt. Des stets negativen Erfolges halber wurden die Versuche eingestellt.

Diphenyldihydrofuran.

$$\begin{array}{l} CH-CH-C_6H_5 \\ \| \qquad >O \\ CH-CH-C_6H_5 \end{array}$$

Wie bei dem Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid schon angedeutet wurde, tauscht dasselbe bei der Einwirkung von Natriumacetat, Soda oder alkoholischem Kali unter gleichzeitigem Kohlensäureverlust sehr leicht die beiden Bromatome gegen ein Atom Sauerstoff aus unter Bildung von Diphenyldihydrofuran. Am besten erhält man dieses durch Einwirkung von zwei Molecülen alkoholischen Kalis auf das Dibromid in kalter methylalkoholischer Lösung. Man lässt mehrere Stunden stehen, giesst mit dem ausgeschiedenen Bromkalium in Wasser und nimmt die entstandene Fällung mit Äther auf, der das Diphenyldihydrofuran als gelbes, bald in Warzen erstarrendes Öl hinterlässt. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es in weissen Krystallkörnern, bei oftmaligem Wiederholen in Nadeln erhalten, die bei 88 – 89° schmelzen und sich gegen Permanganat und Brom als ungesättigt erweisen. Durch Umkrystallisieren gelingt es sehr schwer, das Diphenyldihydrofuran vollständig bromfrei zu erhalten, was aber erreicht wird, wenn man seine concentrierte methylalkoholische Lösung mit alkoholischem Kali aussalzt.

0,1287 g gaben 0,4085 g CO_2 und 0,0778 g H_2O
0,1854 g » 0,5870 g CO_2 » 0,1089 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O$:	Gefunden:
C = 86.49 %	86.56 %, 86.35 %
H = 6.31 %	6.72 %, 6 52 %

Diphenyldihydrofuran löst sich leicht in Äther, Benzol, Alkohol, schwerer in kaltem Methylalkohol. Beim Aufbewahren, auch im Vacuum,

zersetzt es sich bald unter Braunfärbung und Verflüssigung, indem Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Um eventuell Diphenylfuran zu erhalten, wurde versucht, das Diphenyldihydrofuran mit einem gelinden Oxydationsmittel zu oxydieren:

1 g Diphenyldihydrofuran wurde mit einem grossen Überschuss von Eisenbromid in alkoholischer Lösung sieben Stunden gekocht. Der beim Eingiessen in Wasser entstandene, braune, flockige Niederschlag wurde, unter Zusatz von etwas Salzsäure zur Bindung etwa ausfallender Oxyde, mit Äther aufgenommen Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein brauner Syrup, der nicht erstarrte und, Bromdämpfen ausgesetzt, sich in das unten beschriebene Tetrabromdiphenylfuran umwandelte.

Die Destillation des Diphenyldihydrofurans über Zinkstaub ergab ein öliges, nach Theer riechendes Destillat, das nicht erstarrte. Es scheint völlige Zersetzung eingetreten zu sein.

Tetrabromdiphenylfuran.

$$\begin{array}{l} CBr = C - C_6H_4Br \\ \quad | \qquad >O \\ CBr = C - C_6H_4Br \end{array}$$

Fein gepulvertes, auf einem Uhrglas ausgebreitetes reines Diphenylhydrofuran wird unter einer Glasglocke 12—24 Stunden Bromdämpfen ausgesetzt; während der Reaction entstehen reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Das harte, bräunliche Reactionsproduct wird über Natronkalk im Exsiccator von noch anhaftendem Bromwasserstoff befreit und krystallisiert aus Benzol, event nach dem Auskochen mit Tierkohle, in schönen, weissen, strahlig geordneten Härchen vom Schmelzpunkt 191°.

Es erwies sich durch direkten Vergleich, wie durch die Analyse mit dem von Perkin [1]) dargestellten Tetrabromdiphenylfuran identisch, dem jener wohl versehentlicherweise die Formel $C_{16}H_{10}Br_4O$ zuschrieb,

0,2063 g gaben 0,2707 g CO_2 und 0,0266 g H_2O
0,2427 g » 0,3169 g » » 0,0348 g »
0,1876 g » 0,2629 g AgBr

Berechnet für $C_{16}H_8Br_4O$:	Gefunden:	
C = 35.82 %	35.78 %	35.61 %
H = 1.49 %	1.44 %	1.59 %
Br = 59.70 %	59.63 %	

Aus der Identität dieses Körpers mit Tetrabromdiphenylfuran geht hervor, dass das Einwirkungsproduct von Kali auf das Dibromid der

[1]) J. Ch. Soc. 57, 954. Siehe auch Theor. Teil Seite 10.

Phenylcinnamenylacrylsäure ein Furanderivat ist; hieraus folgt, dass die beiden Bromatome in dem Dibromid die 1,4-Stellung und nicht die benachbarte einnehmen.

Pentabromdiphenylfuran.

$C_{16}H_7Br_5O$

Behandelt man unreines Diphenyldihydrofuran oder Diphenylfuran 40 bis 50 Stunden unter einer Glasglocke mit Brom, so wird die ganze Masse flüssig und nimmt die Bromdämpfe reichlich auf, so dass ein höher bromiertes Reactionsproduct entsteht. Die Reinigung geschieht wie beim Tetrabromderivat. Aus Benzol krystallisiert das Pentabromdiphenylfuran in weissen Nadeln vom Schmp. 210°. Zur Analyse gelangte sowohl aus Diphenylfuran wie auch aus Diphenyldihydrofuran dargestelltes Pentabromderivat.

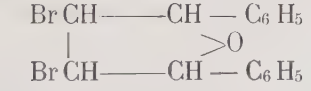
0,2133 g gaben 0,3246 g AgBr

Berechnet für $C_{16}H_7Br_5O$:	Gefunden:
Br = 65.04 %	64.75 %

0,1608 g gaben 0,2450 g AgBr

Berechnet:	Gefunden:
Br = 65.04 %	64.77 %

Diphenyldihydrofurandibromid.



1 g Diphenyldihydrofuran wird in 15 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von zwei Atomen Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, welche es unter einiger Bromwasserstoffentwickelung rasch aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein braunes Öl, das im Exsiccator über Natronkalk zum Teil erstarrt. Durch Ligroïn (Sdep. 110°) kann der feste Teil in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers isoliert werden, das aus Alkohol in feinen zu Warzen vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 111° krystallisiert.

0,1911 g gaben 0,1882 g AgBr entspr. 0,08 g Br

Berechnet für $C_{16}H_{14}Br_2O$:	Gefunden:
Br = 41.88 %	41.92 %

Der Körper lag leider nur in so geringer Menge vor, dass keine weiteren Versuche mit ihm angestellt werden konnten.

Tribromdiphenylfuran.

$$\begin{array}{l} CH = C - C_6H_4Br \\ | \quad\quad >O \\ CBr = C - C_6H_4Br \end{array}$$

1 g Tetrabromdiphenylfuran wird in 50 g Eisessig gelöst und in der Kälte mit 10 g Zinkstaub versetzt. Nach 20 stündigem Stehen wird vom Zinkstaub abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Bei der Concentration des Filtrates krystallisiert das Reactionsproduct in weissen Härchen vom Schmelzpunkt 133—134° aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, denselben Schmelzpunkt besitzen.

0,0974 g gaben 0,1207 AgBr

Berechnet für $C_{16}H_9Br_3O$:	Gefunden:
Br = 52.52 %	52.73 %

Dibromdiphenylfuran.

$$\begin{array}{l} CH = C - C_6H_4Br \\ | \quad\quad >O \\ CH = C - C_6H_4Br \end{array}$$

2 g Tetrabromdiphenylfuran werden in 100 g Eisessig heiss gelöst und mit 20 g Zinkstaub 3 Stunden gekocht; das Filtrat vom Zinkstaub wird in Wasser gegossen. Der Ätherauszug hinterlässt eine blättrige Masse, die aus Benzol in weissen, dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, aus Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 201° krystallisiert. Das Dibromdiphenylfuran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0,1290 g gaben 0,2392 g CO_2 und 0,0336 g H_2O
0,2325 g gaben 0,2311 g AgBr = 0,0983 g Br

Berechnet für $C_{16}H_{10}Br_2O$:	Gefunden:
C = 50.79 %	50.57 %
H = 2.64 %	2.89 %
Br = 42.32 %	42.28 %

Oxydation des Dibromdiphenylfurans
(p-Brombenzoësäure).

1,009 g Dibromdiphenylfuran wurden in 20 g Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und allmählich eine höchst concentrierte wässrige Chromsäurelösung so lange eingetragen, bis auch nach längerem Erwärmen die rotbraune Farbe nicht mehr in Grün übergeht. Es wurden ca. 3½ g Chromsäure verbraucht. Durch Eingiessen in Wasser wird

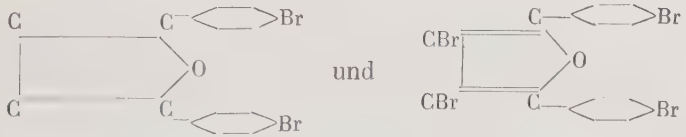
die p-Brombenzoësäure in fast ganz reinem Zustande erhalten. Die abgesaugte und getrocknete Säure wurde gewogen = 0,86 g.

0,2130 g gaben 0,1990 g AgBr entspr. 0,0847 g Br

Berechnet für $C_7H_5BrO_2$:	Gefunden:
Br = 39.80 %	39.75 %

Wenn nur in einem Benzolrest ein Bromatom gestanden hätte, so ergäben sich bei der Oxydation der obigen Menge 0.52 g p-Brombenzoësäure. Die gefundene Zahl, 0.86 g, entspricht aber etwa $1^1/_2$ Molecülen dieser Säure, d. h. es entstehen, unter Abrechnung der unvermeidlichen Verluste, aus einem Molecül Dibromdiphenylfuran zwei Molecüle p-Brombenzoësäure; es muss also jeder Benzolrest des letzteren ein Bromatom enthalten haben, das in p-Stellung zum Furankohlenstoff steht:

dieselbe Stellung haben auch, wie aus der Oxydation hervorgeht, diese beiden Bromatome im Tetrabromdiphenylfuran inne:



Zum weiteren Identitätsnachweis der p-Brombenzoësäure wurde ihr Methylester dargestellt. Er besitzt wohl wie der von Olgiati aus dem Silbersalz dargestellte Ester [1]) den anisartigen Geruch, schmilzt aber um 6° höher, wie Olgiati angiebt, nämlich bei 80°. Um die Frage, wo hier ein Irrtum vorliege, zu entscheiden, wurde der Ester aus p-Brombenzoësäure, die durch Oxydation von p-Bromtoluol erhalten worden war, dargestellt, welcher mit dem von mir erhaltenen übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigte.

Analysiert wurde der Methylester der durch Oxydation von Tetrabromdiphenylfuran erhaltenen Brombenzoësäure.

0,1336 g gaben 0,1171 g Ag Br

Berechnet für $C_8H_7BrO_2$:	Gefunden:
Br = 37.21 %	37.29 %

[1]) Olgiati Ber. 27.3396 Schmp. 71°.

Phenylbromcinnamenylacrylsäure.

$$C_6H_5.C : CH.CH : CBr.C_6H_5$$
$$|$$
$$COOH$$

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure neben dem Diphenyldihydrofuran. Wendet man 4 Molecüle Kali an, so bildet sie das Hauptproduct der Reaction. Sie kann aus der ausgeätherten, alkalischen Lösung durch Zusatz von Chlornatrium in Form ihres sehr schwer löslichen Kalisalzes ausgesalzen werden, das durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Die abgeschiedene Säure krystallisiert aus Methylalkohol in etwas gelblich gefärbten Körnern vom Schmelzpunkt 213° bis 214°. Sie schmilzt unter Zersetzung.

0,1955 g gaben 0,4448 g CO_2 und 0,0713 g H_2O
0,2129 g gaben 0,1224 g AgBr

Berechnet für $C_{17}H_{13}BrO_2$:		Gefunden:
C	= 62.01 %	62.05 %
H	= 3.95 %	4.05 %
Br	= 24.32 %	24.42 %

Die Phenylbromcinnamenylacrylsäure ist in Alkohol, Benzol, Chloroform schwer, in Methylalkohol sehr schwer löslich. Sie bildet in kaltem Wasser fast unlösliche Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, die aus heissem Wasser in dünnen, schillernden Blättchen krystallisieren, welche unter dem Mikroskop die Gestalt von Rechtecken mit abgeschnittenen Ecken zeigen.

Kocht man die Säure in absolut-alkoholischer Lösung mit ihrem doppelten Gewichte verkupferten Zinkstaubs, analog der Reduction der Bromzimmtsäure[1]), so ist nach 4 bis 5 stündigem Kochen das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Durch Eingiessen in Wasser, Ausäthern und Umkrystallisieren des Ätherrückstands erhält man die Phenylcinnamenylacrylsäure vom Schmp. 187°.

Die Phenylbromcinnamenylacrylsäure ergiebt bei der Oxydation in Sodalösung mit Permanganat deutlichen Geruch nach Benzoylbromid; über die Bedeutung dieser Reaction siehe Theoretischer Teil Seite 12.

Analyse des Kalium- und des Natriumsalzes:

0,2982 g lufttrockenes K-Salz verloren im Exsiccator 0,0323 g H_2O
0,2423 g gaben 0,0504 g K_2SO_4

[1]) Ber. 25.950.

Berechnet für $C_{17}H_{12}BrO_2K.2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 10.92\,\%$	$10.84\,\%$
$K = 9.46\,\%$	$9.32\,\%$

0,2808 g lufttrockenes Na-salz verloren im Exsiccator 0,0318 g H_2O

0,2142 g gaben 0,0381 Na_2SO_4

Berechnet für $C_{17}H_{12}BrO_2Na\,2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 11.37\,\%$	$11.32\,\%$
$Na = 5.81\,\%$	$5.76\,\%$

Methylester der Phenylbromcinnamenylacrylsäure.

$C_{18}H_{15}BrO_2$

Derselbe entsteht, wenn man den Ester des Phenylcinnamenylacrylsäuredibromids in methylalkoholischer Lösung mit zwei bis drei Molecülen methylalkoholischen Kalis zwölf Stunden stehen lässt. Eine Verseifung findet hierbei nicht statt. Er scheidet sich während der Reaction zum grössten Teil in glänzenden, weissen Blättchen ab, während der Rest durch Eingiessen in Wasser gefällt wird. Man erhält ihn auch aus der Phenylbromcinnamenylacrylsäure durch zehnstündiges Kochen mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes 3%iger methylalkoholischer Salzsäure in theoretischer Ausbeute; beim Erkalten der Reaktionslösung scheidet er sich in der oben erwähnten Form ab. Aus Methylalkohol krystallisiert er bei langsamem Abkühlen in breiten, glänzenden Speeren, bei raschem Kühlen dagegen in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°.

0,1332 g gaben 0,3063 g CO_2 und 0,0555 g H_2O

0,1931 g gaben 0,1071 g Ag Br

Berechnet für $C_{18}H_{15}BrO_2$:	Gefunden:
$C = 62.97\,\%$	$62.72\,\%$
$H = 4.37\,\%$	$4.63\,\%$
$Br = 23.32\,\%$	$23.58\,\%$

Der Ester der Phenylbromcinnamenylacrylsäure ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Ligroïn unlöslich. Durch $^1/_4$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit methylalkoholischem Kali wird er zur entsprechenden Säure verseift.

Diphenylbutenincarbonsäure.

$$C_6H_5\,.\,\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}:CH.\,C\,\vdots\,C\,.\,C_6H_5$$

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriummethylat verliert die Phenylbromcinnamenylacrylsäure ein Molecül Bromwasser-

stoff unter Bildung von Diphenylbutenincarbonsäure neben geringer Menge eines alkali- und säureunlöslichen Syrups, der nicht erstarrte. Das Dibromid der Phenyleinnamenylacrylsäure liefert unter gleichen Umständen hauptsächlich Phenylbromcinnamenylacrylsäure neben wenig Diphenylbutenincarbonsäure. Man erhält letztere am bequemsten durch zwanzig- bis dreissigstündiges Erhitzen ihrer methylalkoholischen Lösung mit zwei Molecülen Natriummethylat im Einschlussrohr auf 170—180°. Man giesst in Wasser und äthert die entstandene Fällung aus; der Ätherauszug hinterlässt das oben erwähnte dunkel gefärbte Öl, das, da es nicht erstarrte und auch nur in sehr geringer Menge vorlag, nicht weiter verfolgt wurde.

Die ausgeätherte, alkalische Lösung lässt beim Ansäuern die Diphenylbutenincarbonsäure fallen, die aus Benzol in feinen, weissen Härchen vom Schmelzpunkt 162—163° krystallisiert.

0,1930 g gaben 0,5823 g CO_2 und 0,0895 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 82.26 %	82.20 %
H = 4.84 %	5.15 %

Die Diphenylbutenincarbonsäure ist in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol leicht, in Ligroïn fast unlöslich und kann aus Benzol und Ligroïn umkrystallisiert werden. Bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung liefert sie Benzoësäure, mit Natriumamalgam wird sie zu der nachher beschriebenen Säure reduciert.

Reduction der Diphenylbutenincarbonsäure.

Diphenyl 2,5 — pent — en 3 — säure

$C_6H_5 . CH . CH : CH . CH_2 . C_6H_5$

$COOH$

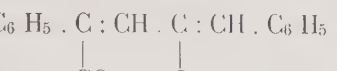
1 g Diphenylbutenincarbonräure wnrde in 18 g Alkohol gelöst; in die mit 2 g Eisessig (zur Neutralisation des entstehenden Natrons) versetzte, siedende Lösung wurden 32 g 3 %iges Natriumamalgam in kleinen Stücken allmählig eingetragen. Danach wurde noch kurze Zeit gekocht. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Diphenylpentensäure ölig ab, wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als helles Öl zurück, das, besonders leicht nach dem Impfen mit etwas fester Säure, bald erstarrt. Sie wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 101—102°.

0,1592 g gaben 0.4713 g CO_2 und 0,0928 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 80.95 %	80.74 %
H = 6.35 %	6.47 %

Diese Säure erwies sich identisch mit der von Dr. Meisenheimer durch Reduction der Phenylcinnamenylacrylsäure[1]) erhaltenen wasserstoffreicheren Säure, für welche er die obige Constitutionsformel bewies.

Cornicularlacton.



Dieses schon von Spiegel dargestellte[2]) Lacton entsteht aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure bei der Einwirkung von Diaethylanilin[3]). Nach mehreren Versuchen, unter stetiger Änderung der Temperatur und Zeit, erwies sich folgende Methode als die vorteilhafteste:

10 g Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid werden mit 15 g Diaethylanilin im Ölbad 1/4 Stunde auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Äther aufgenommen. Durch Waschen mit Salzsäure wird das überschüssige Diaethylanilin entfernt. An Sodalösung giebt der Ätherauszug beträchtliche Mengen einer Säure ab, die, wie unten beschrieben, als Phenylcinnamenylacrylsäure erkannt wurde.

Nach dem Verjagen des mit Kaliumcarbonat getrockneten Äthers hinterbleibt das Cornicularlacton als gelbbraune Masse, die aus Alkohol in gelben, verästelten Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° krystallisirt. Ausbeute 3 g.

0,1179 g gaben 0,3548 g CO_2 und 0,0540 H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 82.26 %	82.08 %
H = 4.84 %	5.09 %

Das Cornicularlacton ist in Benzol, Chloroform, Alkohol leicht, in Eisessig und kaltem Methylalkohol schwer löslich. Durch wässrige Alkalien wird es auch beim Kochen nicht verseift; doch erfolgt seine Umwandlung in Cornicularsäure, wenn man es, in 50%igem Alkohol gelöst, mit Soda kocht.

[1]) Meisenheimer: Inaugural-Dissertation, München 1899.

[2]) Spiegel, Ann. 219. 23.

[3]) Mechanismus der Reaction, siehe theoretischer Teil, Seite 14.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Cornicularlactons erhält man wider Erwarten in nicht unerheblicher Menge Phenylcinnamenylacrylsäure, die ihre Entstehung dem glatten Abfall der beiden Bromatome verdankt. Aus dem Sodaauszug wird sie durch verdünnte Säure gefällt und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Aus 10 g Dibromid wurden neben 3 g Lacton $1^1/_2$ g dieser Säure erhalten. Sie ist jedoch durch eine bromhaltige Säure verunreinigt, die den Schmelzpunkt um ca. 3^0 herunterdrückt und weder durch Umkrystallisieren, noch durch Reinigung über das Natriumsalz entfernt werden kann. Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub verschwindet das Brom leicht; auch kann die Phenylcinnamenylacrylsäure durch Reinigung über den Methylester von der hartnäckig anhaftenden bromhaltigen Säure befreit werden.

0,2154 g gaben 0,6428 g CO_2 und 0,1143 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 81.60 %	81.39 %
H = 5.60 %	5.89 %

Corncularsäure.

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}} : CH.CO.CH_2.C_6H_5.$$

Die alkoholische Lösung des Lactons wird mit einer wässrigen Lösung von $1^1/_2$ Molecülen Soda, so dass die Gesamtflüssigkeit etwa 50 % Alkokol enthält, versetzt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis klare Lösung beim Eingiessen in Wasser eintritt. Beim Ansäuern scheidet sich die Cornicularsäure ölig ab; sie wird mit Äther aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verjagen desselben als schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die aus Härchen besteht. Ansbeute: aus 3 g Lacton $2^1/_2$ g Rohsäure. Sie wird aus Benzol in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt $122—123^0$ erhalten.

0,2195 g gaben 0,6161 g CO_2 und 0,1095 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C = 76.69 %	76 55 %
H = 5.27 %	5,54 %

Die Cornicularsäure ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Methylalkohol, schwerer in verdünnter Essigsäure, Schwefelkohlenstoff und sehr schwer in Ligroïn und Wasser. Aus letzterem schiesst sie in langen,

dünnen Nadeln an. Aus verdünntem Alkohol, mit dem sie, wie Spiegel angiebt, gleich der Pulvinsäure eine lockere Verbindung eingeht, fällt sie erst ölig aus, erstarrt dann aber zu dicken, viereckigen Tafeln.

In Soda und Ammoniak löst sie sich farblos, in Ätzalkalien mit intensiv gelber Farbe, die auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindet. Die ätzalkalische Lösung, in der wohl ein Dinatriumsalz vorliegt, kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure unter Rotfärbung.

Die Corniculansäure reduciert rasch ammoniakalische, alkalische Silberlösung in der Kälte wie die von Prof. Thiele im hiesigen Laboratorium aus Dibenzalpropionsäure erhaltene Phenacylzimmtsäure:

$$C_6H_5.CH:C(COOH)-CH_2.CO.C_6H_5$$

Beim Erhitzen für sich geht die Corniculansäure in ihr gelbes Lacton über.

Natriumsalz der Corniculansäure.

$C_{17}H_{13}O_2Na.2^1/_2H_2O$

Das Natriumsalz hinterbleibt beim Eindampfen einer mit der berechneten Menge Soda versetzten alkoholischen Lösung der Corniculansäure als gelblich gefärbte Krystallkruste. Aus Alkohol scheidet es sich in weissen, büschelartig gruppierten, langen Nadeln ab, die im Exsiccator $2^1/_2$ Molecüle Krystallwasser verlieren.

0,4354 g verloren 0,0587 g H_2O
0,1993 g wasserfreies Salz gaben 0,0490 g Na_2SO_4

Berechnet $C_{17}H_{13}O_2Na\,2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 13.51 %	13.48 %
Na = 6.91 %	6.88 %

Das Natriumsalz der Corniculansäure ist in Wasser sehr leicht, in Aethylalkohol schwerer löslich.

Das Silbersalz der Corniculansäure wird aus der concentrierten wässrigen Lösung des Natronsalzes durch Silbernitrat als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, das am Licht schwarz wird. Es kann nur in ganz kleinen Mengen umkrystallisiert werden und scheidet sich aus heissem Wasser in weissen, langen, dünnen Nadeln ab. Beim Erwärmen grösserer Mengen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein.

Methylester der Cornicularsäure.

$C_{18}H_{16}O_3$

Erhitzt man die Cornicularsäure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes 3%iger methylalkoholischer Salzsäure, so bildet sich erst der Methylester. Dieser geht jedoch bei weiterer Einwirkung der Salzsäure in das Cornicularlacton zum grossen Teil über; die Umwandlung ist bei genügend langer Reactionsdauer vollständig. Unterbricht man die Reaction, so scheiden sich beim Abkühlen beide Producte in weissen und gelben Nadeln aus, die bei 96° resp. 135°, nachdem man sie mechanisch getrennt, und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 96° bezw. 141° schmelzen.

Da auf diesem Wege der Ester nicht ökonomisch zu erhalten war, wurde er aus dem Silbersalz dargestellt:

4 g trokenes Salz werden in 45 g Äther suspendiert, mit 5 g Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler 5 Stunden gekocht. Vom Jodsilber wird abfiltriert und Filtrat und Waschäther im Vacuum verdampft. Der Ester hinterbleibt als gelbe Krystallmasse und scheidet sich aus Methylalkohol, nach mehrmaligem Auskochen mit Tierkohle, in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 96° ab. Ausbeute $2^3/_4$ g.

0,1763 g gaben 0,4983 g CO_2 und 0,0937 g H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 77.14 %	77.09 %
H = 5.72 %	5.90 %

Der Ester ist in Benzol und Alkohol leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich. Bei der Verseifung entstand wieder Cornicularsäure 123°.

Benzalcornicularester.

Triphenyl 2.5.6 — hexa-diën 2.5 — on 4 — säure 1 — methylester.

$C_6H_5\,CH : C(C_6H_5).CO.CH : C(C_6H_5).COOCH_3$

Der Cornicularester wird im gleichen Gewicht Benzaldehyd (= 2 Molecüle) unter Erwärmen gelöst und der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Tropfen Piperidin[1]) zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse. Sie wird mit Äther aufgenommen und zur Entfernung des Piperidins und überschüssigen Benzaldehyds mehrere Male mit Bisulfit gewaschen; letzteres wird durch Soda abgestumpft. Nach dem

[1]) Knoevenagel, Ber. 31,738.

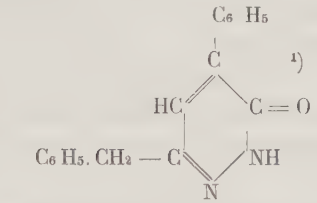
Verjagen des Äthers hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, die aus Alkohol in langen, gelben, federfahnartig gruppierten Nadeln sich abscheidet und bei 138—139° schmilzt. In Benzol ist der Benzalcornicularester leichter, in Alkohol und Methylalkohol schwer löslich.

0,1736 g gaben 0,5206 g CO_2 und 0,0895 g H_2O

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C = 81.52 %	81.78 %
H = 5.43 %	5.66 %

Condensation des Cornicularesters mit Semicarbazid.

Phenylbenzylketodihydropyridazin.



1 g Cornicularester wird in 40 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g chlorwasserstoffsaurem Semicarbazid (= 2 Molecüle) und 0.5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt; nach 30stündigem Stehen wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und mehrmals, zur Entfernung des Eisessigs, mit Wasser gewaschen. Der Äther hinterlässt eine gelbliche Masse, die bei 213° schmilzt. Aus Alkohol krystallisiert das Condensationsproduct in weissen Nadeln, die einen Stich ins Gelbe haben. Schmelzpunkt 215°. Die Analyse ergiebt ein Condensationsproduct von gleichen Molecülen der Componenten unter Abspaltung von Cyansäure und Methylalkohol und Ringschluss zu einem Dihydropyridazinderivat.

0,1373 g gaben 13.6 ccm N bei 713 mm Luftdruck und 18° Temperatur.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:	Gefunden
N = 10.68 %	10.72 %

Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf den Cornicularester.

2½ g Cornicularester wurden mit einem Molecül Natriummethylat und 2½ g Jodmethyl in 25 g absolutem Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaction verschwand, was nach 5 Stunden eintrat. Concentriert man die Lösung, so fällt das Reactionsproduct, Cornicularlacton, in den oben beschriebenen verästelten

[1]) Siehe theoret. Teil Seite 15.

Nädelchen aus, die bei 141° schmelzen. Ausbeute 2 g. Die gewünschte Methylierung ist hier nicht erfolgt. Durch Verseifen des Reactionsproducts nach der oben erwähnten Methode ergab sich Cornicularsäure.

0,1620 g gaben 0,4872 g CO_2 und 0,0745 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$:	$C_{19}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C = 82.26 %	77.55 %	82.02 %
H = 4.84 %	6.13 %	5.11 %

Hydrocornicularsäure.

$C_6H_5.CH(COOH).CH_2.CO.CH_2C_6H_5$

Um die Identität der Cornicularsäure mit derjenigen von Spiegel weiter nachzuweisen, wurde sie zu der ebenfalls von Spiegel erhaltenen Hydrocornicularsäure [1]) reduciert:

Kocht man die alkalische Lösung der Cornicularsäure mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes Zinkstaub zwei bis drei Stunden, so nimmt diese zwei Atome Wasserstoff auf unter Bildung von Hydrocornicularsäure:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH:C.C_6H_5 \;\overset{+H_2}{\rightarrow}\; C_6H_5CH_2.CO.CH_2.CH.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad COOH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

Man filtriert vom Zinkstaub, wäscht mit Alkohol nach und giesst das Filtrat nebst Waschalkohol in verdünnte Schwefelsäure. Die ausgefallene Säure wird mit Äther aufgenommen, nach dessen Verjagen sie als sofort erstarrendes Öl zurückbleibt. Ausbeute: Aus 1 g Cornicularsäure $^3/_4$ g Hydrocornicularsäure. Letztere krystallisiert aus Alkohol in weissen, glasglänzenden Spiessen vom Schmelzpunkt 134°.

0,1608 g gaben 0,4479 g CO_2 und 0,0884 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 76.12 %	75.97 %
H = 5.97 %	6.10 %

Die Hydrocornicularsäure reduciert in der Kälte langsam ammoniakalische, alkalische Silberlösung. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. In heissem Wasser löst sie sich sehr schwer und scheidet sich beim Erkalten in langen, dünnen Prismen aus.

[1]) Ann. 219.25.

Einwirkung von Brom auf Diphenylbutadiën.

Darstellung des Ausgangsmaterials: Diphenylbutadiën.

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wie oben angegeben, als Nebenproduct bei der Darstellung der Phenylcinnamenylacrylsäure durch Kohlensäureabspaltung aus dieser. Ebenso erhält man ihn als Nebenproduct bei der Darstellung der Dibenzalpropionsäure oder auch durch Erhitzen der Phenylcinnamenylacrylsäure mit Diaethylanilin und Diaethylanilinbromhydrat.[1])

Will man bei der Condensation von Zimmtaldehyd und phenylessigsaurem Natrium direkt auf den Kohlenwasserstoff hinarbeiten, so wendet man vorteilhaft das von Dr. Schleussner ausprobierte, noch nicht veröffentlichte Verfahren an:

56 g phenylessigsaures Natrium, bei 110° getrocknet, werden mit 42 g Zimmtaldehyd im Ölbad auf 215—230° erhitzt. Sobald sich das Natriumsalz im Aldehyd klar gelöst hat, lässt man langsam, innerhalb $1^1/_4$ Stunden, 60 g Essigsäureanhydrid zufliessen und dann das Reactionsgemisch nur noch kurze Zeit sieden, so dass die ganze Condensation ca. $1^1/_2$ Stunden dauert. Die Verarbeitung erfolgt dann, wie bei der Phenylcinnamenylacrylsäure angegeben ist.

Schleussner erhielt so aus 42 g Zimmtaldehyd 20 g Phenylcinnamenylacrylsäure und 17 g Diphenylbutadiën. Aus den Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffs kann noch ein Teil durch Fällen mit Pikrinsäure erhalten wenden.

Das Diphenylbutadiën krystallisiert aus Alkokol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 149° und zeigt in ganz reinem Zustand bläuliche Fluorescenz.

Diphenylbutadiëndibromid.

$(C_6H_5C_2H_2)_2Br_2$

Das Dibromid des Diphenylbutadiëns wurde, wie erwähnt, von Rebuffat durch Bromieren in ätherischer Lösung [1]), vorteilhafter aber

[1]) Siehe theoret. Teil Seite 14.
[1]) Rebuffat. Gaz. 20. 154.

nach dem ebenfalls von Dr. Schleussner ausgearbeiteten Verfahren folgendermassen erhalten:

10,3 g Diphenylbutadiën werden in 400 g Eisessig gelöst. In die heisse Lösung giebt man rasch unter Umschütteln 2.5 ccm Brom — 2 Atome — in 50 ccm Eisessig, die ohne erhebliche Bromwasserstoffentwickelung sofort aufgenommen werden. Man kühlt rasch unter der Pumpe ab; nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid des Diphenylbutadiëns in feinen, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 147° ab. Es wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Es ist so fast ganz rein, kann aber noch aus Chloroform umkrystallisiert werden, wodurch der Schmelzpunkt um einen Grad erhöht wird.

Das Dibromid des Diphenylbutadiëns schmilzt bei 148° unter Zersetzung, welche auch beim Aufbewahren desselben an der Luft oder beim Erwärmen mit Lösungsmitteln eintritt und an der Gelbfärbung ersichtlich ist. Im Vacuum hält es sich längere Zeit.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das Diphenilbutadiëndibromid.

3 g Diphenylbutadiëndibromid wurden in 200 g Alkohol heiss gelöst und, da beim Abkühlen das Dibromid wieder ausfiel, die heisse Lösung mit 3 Molecülen methylalkoholischen Kalis versetzt. Nach 14stündigem Stehen wurde mit dem abgeschiedenen Bromkalium in Wasser gegossen und die entstandene Fällung in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein braunes Öl, das noch Spuren von Brom enthielt und nicht erstarrte.

Da angenommen wurde, dass in demselben vielleicht sehr unreines Diphenyldihydrofuran enthalten sei, so wurde dasselbe Bromdämpfen ausgesetzt, um event. das leichter krystallisierende Tetrabromdiphenylfuran zu bekommen.

Das teigige Reactionsproduct wurde über Natronkalk vom überschüssigen, bei der Einwirkung des Broms entstandenen Bromwasserstoff befreit. Aus Benzol schied sich in geringer Menge ein weisses Krystallpulver ab, das wenigstens gestattete, durch die Bestimmung seines Schmelzpunktes — 220° — nachzuweissen, dass die obige Annahme nicht gerechtfertigt war. Der Mangel an Material erlaubte die weitere Untersuchung nicht.

Die alkalisch ausgeätherte Lösung verlor beim Ansäuern ihre intensiv gelbe Farbe, ohne dass hierbei eine Fällung eintrat. Durch Äther wurde eine braune Masse ausgezogen, die in alkalischer Lösung

mit Diazobenzolsulfosäure kuppelte und vielleicht im freien Zustand das Keton $C_6H_5.CH:CH.CH_2CO.C_6H_5$ bezw. im Alkalisalz die Hydroxylverbindung $C_6H_5.CH:CH.CH:CONaC_6H_5$ vorstellt.[1])

Mit dem vorhandenen Material konnte gerade nur eine Schmelzpunktbestimmung gemacht werden, die 107° ergab, und verbietet dieser Umstand natürlich ein weiteres Eingehen auf den interessanten Körper.

Bei Anwendung von 1 oder 2 Molecülen Kalis oder auch Natriumaethylats entsteht nur der alkaliunlösliche Körper.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

3 g Dibromid wurden mit 40 g einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Verjagen desselben hinterblieb ein braunes Öl, das nicht erstarrte und auch, nachdem es unter einer Glasglocke Bromdämpfen ausgesetzt worden war, keinen krystallisierenden Körper lieferte; es wurde daher nicht weiter verfolgt. Eine Einwirkung des Ammoniaks scheint erfolgt zu sein, da das Reactionsproduct Stickstoff enthielt.

Diaethylanilin scheint unter complicierter Condensation mit dem Dibromid zu reagieren, wie aus dem intensiv grün gefärbten Öle, das hierbei entstand, zu schliessen ist.

Diphenyldianilidobuten.

$(C_6H_5C_2H_2)_2(NHC_6H_5)_2$

5 g Diphenylbutadiëndibromid werden mit 25 g Anilin in der Kugelmühle bei 40—45° drei Stunden lang digeriert. Das Reactionsgemisch wird mit Eisessig aufgenommen und in Wasser gegossen. Die gelbbraune Fällung wird abgesaugt und, da sie nicht direkt umkrystallisiert werden konnte, über das Pikrat gereinigt. Zu diesem Zweck wird die Anilidoverbindung getrocknet, in Äther aufgenommen, von dem unzersetzt gebliebenen Dibromid abfiltriert und mit einer gesättigten Lösung von 10 g Pikrinsäure in absolutem Alkohol versetzt. Nach 20- bis 30stündigem Stehen scheidet sich das Pikrat der Dianilidoverbindung in flockigen Krystallen ab. Dieselben werden abgesaugt und mit Ammoniak zersetzt. Das Dianilid wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verjagen desselben als gelbe Krystallmasse. Aus

[1]) Siehe theoret. Teil Seite 17.

Alkohol krystallisiert es, nach mehrmaligem Auskochen mit Tierkohle, in fast ganz weissen, zu Sternen vereinigten Spiessen vom Schmelzpunkt 138—139°. Aus je 5 g wurden so zwischen 0,1 und 0,5 g Dianilid erhalten. Die grösste Menge bleibt in der Pikratmutterlauge zurück, aus welcher sie nur wieder durch Wasser als noch unreineres Product ausfiel.

0,2023 g gaben 0.6394 g CO_2 und 0,1249 g H_2O
0,1694 g gaben bei 722 mm Druck und 14° C 10,8 ccm N

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2$:	Gefunden:
C = 86.15 %	86.20 %
H = 6.67 %	6.86 %
N = 7.18 %	7.12 %

Das reine Dianilidodiphenylbuten ist in Alkohol schwer löslich. In ätherischer Lösung wird es durch gasförmige Salzsäure als Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 185° in Form von weissen Nadeln gefällt.

Der Versuch, dieses Verhalten zu einer vorteilhaften Reinigungsmethode zu benützen, erwies sich als verfehlt, da nur Schmieren erhalten wurden.

Um eventuell aus dem Dianilidodiphenylbuten durch Ringschluss ein Pyrrolderivat zu bekommen, unter der Annahme, dass die beiden Anilinreste in der 1,4 Stellung stehen, wurde die Base mit der aequimolecularen Menge ihres Chlorhydrats zusammengeschmolzen; doch war auch hier das Ergebnis ein nicht erstarrendes Öl, wobei starke Verschmierung eingetreten war.

Einwirkung von Silberacetat auf Diphenylbutadiëndibromid.

$C_{16}H_{16}O_2$

6 g fein gepulvertes Diphenylbutadiëndibromid werden in 40 g Alkohol suspendiert und mit 6 g gepulvertem Silberacetat und 2 ccm Wasser in der Kugelmühle bei gewöhnlicher Temperatur drei Stunden lang digeriert. Die Flüssigkeit reagiert sauer und es wurde durch Titration mit Normalkalilauge, nach Fällung des überschüssigen Silberacetats mit Chlornatrium, nachgewiesen [1]), dass die den 2 Atomen Brom

[1]) Herr Dr. Schleussner, der diese Titration ausführte, fand folgende Zahlen: 0.9700 g Diphenylbutadiëndibromid wurden 2 Stunden mit Silberacetat digeriert. Das Gemisch auf 250 ccm verdünnt. Zur Fällung des überschüssigen Silberacetats wurde Chlornatrium zugesetzt.

200 ccm brauchten zur Neutralisation 42,1 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, daraus berechnet sich für die Gesamtmenge 52,6 ccm, die 0,9626 Dibromid entsprechen.

entsprechende, aus dem Silberacetat frei gewordene Menge Essigsäure der Theorie entsprach.

Man filtriert vom Bromsilber und Silberacetat ab, wäscht mehreremals mit Äther nach und schüttelt das mit dem Waschäther vereinigte Filtrat zur Entfernung von Essigsäure mit Wasser. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther hinterlässt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das im Exsiccator nach einiger Zeit zu einem kleinen Theil erstarrt. Die Krystalle wurden teils durch Abpressen auf Thon, teils durch Digestion mit wenig Methylalkohol von dem nicht erstarrenden Öl getrennt und aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem sie sich in farblosen, sechsseitigen Prismen, beim raschen Abkühlen in dünnen sternförmigen Spiessen vom Schmelzpunkt 81° ausscheiden Aus hochsiedendem Ligroïn schiessen sie in sechsseitigen Prismen an. Ausbeute aus 22 g Dibromid 1,8 g.

Die Analysen ergaben leider keine für eine Formel genau passenden Zahlen, und muss es daher noch dahin gestellt bleiben, ob die Reaction, so wie sie an anderem Orte [1]) angenommen wurde, verläuft.

0,1324 g gaben 0,3839 g CO_2 und 0,1009 g H_2O
0,1682 g » 0,4942 g » » 0,1214 g »

Berechnet für $C_{16}H_6O_2$	Gefunden:	
C = 80.00 %	80.11 %	80.13 %
H = 6.67 %	8.38 %	8.02 %

Dieser Körper ist in Benzol, Chloroform, Äther sehr leicht, in Alkohol, Methylalkohol und Ligroïn, Sdp. 110°, schwerer löslich.

Es verhält sich gegen Permanganat gesättigt und reduciert Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht, ammoniakalische, alkalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung.

Von der Annahme ausgehend, dass hier vielleicht der Ketonalkohol: $C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ [2]) vorläge, wurde versucht ihn mit der entsprechenden Menge Chromsäure zu Diphenacyl: $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ zu oxydieren; das Reactionsproduct, ein braunes Öl, erstarrte nur zu einem ganz geringen Teil, der zur Verarbeitung nicht genügte. Auch konnte für die Anwesenheit von Hydroxyl- und Carbonylgruppe kein Beweis erbracht werden, da die Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowie von Semicarbazid und Phenylhydrazin nur ölige Producte ergab, und schliesslich auch der Mangel an Ausgangsmaterial mich zwang, die Untersuchungen einzustellen; doch sollen dieselben später fortgeführt werden.

---

[1]) Siehe Theoret. Teil Seite 20.
[2]) Siehe Seite 21.

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das Dibromid, die unter den gleichen Bedingungen stattfand wie die von Acetat, wurden neben den beiden, oben angeführten Producten geringe Mengen von Diphenylbutadiën erhalten, dessen Bildung durch Abfall der beiden Bromatome erfolgt ist. Dieser Vorgang erinnert an das Verhalten des Phenylcinnamenylacrylsäuredibromids bei der Darstellung des Corniculariactons.[1])

Durch die Schwerlöslichkeit in Methylalkohol kann das Diphenylbutadiën leicht von den beiden anderen Reactionsproducten getrennt werden; nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol besitzt es den Schmelzpunkt 149°.

0,0900 g gaben 0,3071 g CO_2 und 0,0566 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}$:	Gefunden:
C = 93.20 %	93.06 %
H = 6.79 %	6.98 %

Ueber die Oxydation des bei der Einwirkung von Silberacetat auf das Dibromid des Diphenylbutadiëns entstandene Öl siehe Theoret. Teil S. 22.

[1]) Siehe Seite 13. 45.